



УДК : 547.49/543.632.542/691.175

БЕЗИЗОЦИАНАТНЫЙ УРЕТАН-ЭПОКСИДНЫЙ ФОРПОЛИМЕР**ISOCYANATE-FREE URETHANE-EPOXY FORPOLYMER****Джалилов Абдулахат Турапович**

доктор химических наук, профессор,
академик академии наук Республики Узбекистан,
директор Ташкентского научно-исследовательского
института химической технологии,
Ташкентский научно-исследовательский
институт химической технологии

Киёмов Шарифжон Нозимович

доктор философии по техническим наукам,
старший научный сотрудник,
Ташкентский научно-исследовательский
институт химической технологии
qiyomovsh@mail.ru

Аннотация. Данная статья посвящена термореактивному олигомерному систему на основе эпоксидной смолы и нового олигомера, содержащего уретановых групп. Проведен анализ по определению нерастворимой части, отвержденной уретан-эпоксидной полимерной системы.

Ключевые слова: олигоуретан, форполимер, эпоксиуретановый полимер, реактопласт, бикомпонентная полимерная система.

Jalilov Abdulakhat Turapovich

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Academician of the Academy of Sciences
of the Republic of Uzbekistan,
Director of the Tashkent Research Institute
of Chemical Technology,
Tashkent Scientific Research Institute
of Chemical Technology

Kiyomov Sharifjon Nozimovich

Philosophy Doctor (PhD) in Engineering,
Senior Researcher,
Tashkent Scientific Research Institute
of Chemical Technology
qiyomovsh@mail.ru

Annotation. This article is devoted to a thermosetting oligomeric system based on epoxy resin and a new oligomer containing urethane groups. An analysis was carried out to determine the insoluble part of the cured urethane-epoxy polymer system.

Keywords: oligourethane, prepolymer, epoxyurethane polymer, thermoset, bicomponent polymer system.

Эпоксидные смолы одна из разновидностей синтетических смол, широко используемых при производстве лакокрасочных материалов, клеев, компаундов, а также абразивных и фрикционных материалов, используются как связующие при производстве слоистых пластиков на основе стеклоткани, таких как стеклотекстолит, трубки, цилиндры стеклотекстолитовые [1]. Отрасли применения эпоксидных смол включают в себя электротехническую и радиоэлектронную промышленность, авиа-, судо- и машиностроение, а также в строительстве, где они используются как компонент заливочных и пропиточных компаундов, клеев, герметиков, связующих для армированных пластиков [2].

Отвержденные смолы характеризуются высокой адгезией к металлам, стеклу, бетону и др. материалам, механической прочностью, тепло-, водо- и химстойкостью, хорошими диэлектрическими показателями. Технологические и физико-механические свойства композиций на основе эпоксидной смолы регулируют в широком диапазоне совмещением смол с различными мономерами, олигомерами и полимерами, с минеральными и органическими наполнителями. Эпоксидные смолы используют как основу высокопрочных связующих, клеев, заливочных и пропиточных электроизоляционных компаундов, герметиков, лаков, пенопластов [3–5].

К полиуретанам относятся высокомолекулярные соединения, содержащие в своем составе уретановую группу R-N-C(O)-O- (R это H, алкилы, арил или ацил) независимо от строения остальной части молекул. В зависимости от исходных соединений в макромолекулах полиуретана могут присутствовать также простые эфирные, амидные, мочевиновые и другие функциональные группы [6]. Однако основные свойства полиуретана определяются наличием в них именно уретановых групп, обладающих высокими значениями энергии физических взаимодействий. Поэтому в полиуретане наряду с химической сеткой существует и физическая, способная под влиянием внешних воздействий (температуры, деформации) к перестроениям и определяющая специфику свойств полиуретана (износостойкость, теплостойкость, деформационно-прочностные свойства и другие) [7–9].

Традиционные способы получения полиуретана, имеющие промышленное значение, основаны на взаимодействии ди- или поли изоцианатов с соединениями, содержащими в молекуле не менее двух гидроксильных групп. Способ получения основан на применении диизоцианатов, которые являются высокотоксичными, сужают его пределы эксплуатации [10].

На сегодняшний день на научно-технической базе ташкентского научно-исследовательского института химической технологии разработан способ получения олигомеров, содержащих уретановых



групп, исключая применение ди или полиизоцианатов в качестве основного сырья для получения уретановых групп [11, 12]. Ди или полиизоцианаты являются высокотоксичными химическими веществами так, как для получения этих веществ применяется фосген. В отличие от этого традиционного способа новый безизоцианатный способ особо отмечается тем, что он является экологически безвредным и безопасным для человеческой жизни.

В таблице 1 приведен составы образцов отвержденной уретан-эпоксидной двухкомпонентной полимерной системы для проведения экстракции зол-гель фазы. Образцы форполимера приготавливаются путем интенсивного перемешивания уретанового олигомера и эпоксидной смолы. Далее образцы проходят температурную обработку при 90 °С, в течение двух часов.

Таблица 1 – Составы образцов эпоксиуретанового полимера

Образец, №	Массовая доля компонентов, %	
	Уретановый олигомер	Эпоксидная смола
1	20	80
2	30	70
3	40	60
4	50	50
5	60	40
6	70	30
7	80	20

Продолжительность и условия отверждения влияют на молекулярную структуру сетчатых полимеров. Возрастание времени гелеобразования способствует агрегации первичных глобул в более крупные ассоциаты и более глубокому протеканию процесса микросинерезиса. При отверждении олигомеров реакционноспособными олигомерами возможно протекание конкурирующих процессов образования поперечных химических связей и реакции полиприсоединения с образованием проходных цепей между глобулами и их агрегатами и частичной перестройкой надмолекулярной структуры в период от момента гелеобразования (30–60 % сетчатой части) до полной монокристаллизации (85–95 % гель-фракции) [13].

В таблице 2 проведены итоговые результаты экстракции образцов отвержденного эпоксиуретанового полимера. Из таблицы можно видеть, что в образце под номером 6 была достигнута 95,51 процентная монокристаллизация надмолекулярной структуры полимера. По показателям таблицы 2 составлена диаграмма зависимости степени затвердевания от массовой доли уретанового олигомера в эпоксиуретановом полимере.

Таблица 2 – Результаты экстракции уретан-эпоксидного полимера

Образцы, №	До экстракции			После экстракции		Массовая доля гель-фракции в полимере, %
	Масса фильтра, г	Масса фильтра и навески, г	Масса навески, г	Масса фильтра и навески, г	Потеря массы, г	
1	0,7671	1,4912	0,7241	1,0150	0,4762	34,24
2	0,7583	1,4789	0,7206	1,0686	0,4103	43,06
3	0,7560	1,4791	0,7231	1,1909	0,2882	60,14
4	0,7610	1,4911	0,7301	1,3135	0,1776	75,67
5	0,7624	1,4941	0,7317	1,4138	0,0803	89,03
6	0,7691	1,4947	0,7256	1,4621	0,0326	95,51
7	0,7601	1,4911	0,7310	1,4480	0,0431	94,10

Диаграмма зависимости степени затвердевания эпоксиуретанового полимера от массовой доли уретанового олигомера в нем показывает, что при увеличении концентрации олигоуретана повышается степень затвердевания полимера. Самое большое количество гель фракции в полимере обнаружено при 70 процентном концентрации уретанового олигомера в эпоксиуретановом полимере. Продолжение увеличения концентрации олигоуретана приводит к снижению степени затвердевания эпоксиуретанового полимера.

По полученным данным по этой работе можно делать вывод о том, что при массовых соотношениях уретанового олигомера и эпоксидной смолы 70 на 30 соответственно, будет достигнуто стехиометрическое соотношения реакционноактивных функциональных групп форполимеров в уретан-эпоксидной двухкомпонентной полимерной системе.

Полученные результаты подтверждают возможность совмещения, синтезированного уретаносодержащего олигомера и эпоксидной смолы дианового типа.

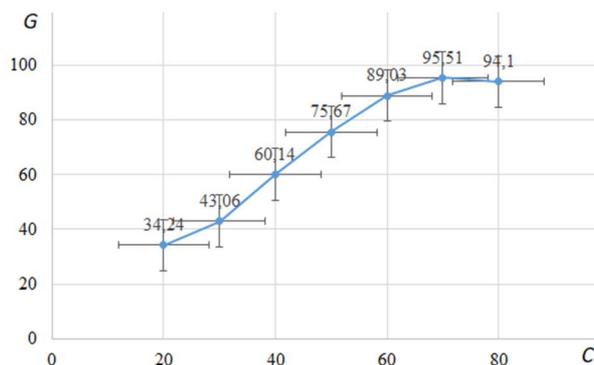


Рисунок 1 – Зависимость содержания гелевой фракции G (%) от массовой доли олигоуретана C (%)

Литература:

- Jiang W, Jin F.L, Park S.J. Thermo-mechanical behaviors of epoxy resins reinforced with nano-Al₂O₃ particles // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2012. – № 18. – P. 594–596.
- Li-ying Zhao. Mechanical properties and curing kinetics of epoxy resins cures by various amino-terminated polyethers // Chinese Journal of Polymer Science. – 2010. – Vol. 28. – № 6. – P. 961–969.
- Lavrov N.A., Kiyomov S.N., Kryzhanovsky V.K. Properties of filled epoxy polymers // Plasticheskie massy. – 2019. – № 1–2. – С. 37–39.
- Park S.J., Jin F.L., Lee J.R. Thermal and mechanical properties of tetrafunctional epoxy resin toughened with epoxidized soybean oil // Materials Science and Engineering. – 2004. – № 374. – P. 109–114.
- Кочнова З.А., Жаворонок Е.С., Чалых А.Е. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты. – М. : Пэйнт-медиа, 2006. – 200 с.
- Progress in Study of Non-Isocyanate Polyurethane / J. Guan [et al.] // Ind. Eng. Chem. Res. – 2011. – № 50. – P. 6517–6527.
- Kirillov A.N. Epoxy-urethane binders based on the blocked isocyanate // Polymer Science Series D. – 2014. – Vol. 7. – Issue 1. – P. 14–18.
- Nikolaeva N.P., Kuz'min M.V., Kol'tsov N.I. Fast-curing epoxyurethane coatings // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2013. – Vol. 86. – Issue 10. – P. 1624–1628.
- Jalilov A.T., Tillayev A.T., Kiyomov S.N. Materials for friction units based on urethan-epoxy bicomponent systems // Scientific Bulletin of Namangan State University. – 2020. – Vol. 2. – № 7. – P. 42–46.
- Carre C., Bonnet L., Averous L. Solvent- and catalyst-free synthesis of fully biobased nonisocyanate polyurethanes with different macromolecular architectures // RSC Adv. – 2015. – № 5. – P. 10390–10400.
- Джалилов А.Т., Киёмов Ш.Н. Уретан-эпоксидные терморезактивные полимерные системы в качестве антифрикционного материала // Булатовские чтения. – 2020. – Т. 5. – С. 76–78.
- Киёмов Ш.Н., Джалилов А.Т. Адгезия эпоксиуретанового полимера по металлу // Universum: технические науки. – 2020. – № 9–2 (78). – С. 78–80.

References:

- Jiang W, Jin F.L, Park S.J. Thermo-mechanical behaviors of epoxy resins reinforced with nano-Al₂O₃ particles // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2012. – № 18. – P. 594–596.
- Li-ying Zhao. Mechanical properties and curing kinetics of epoxy resins cures by various amino-terminated polyethers // Chinese Journal of Polymer Science. – 2010. – Vol. 28. – № 6. – P. 961–969.
- Lavrov N.A., Kiyomov S.N., Kryzhanovsky V.K. Properties of filled epoxy polymers // Plasticheskie massy. – 2019. – № 1–2. – С. 37–39.
- Park S.J., Jin F.L., Lee J.R. Thermal and mechanical properties of tetrafunctional epoxy resin toughened with epoxidized soybean oil // Materials Science and Engineering. – 2004. – № 374. – P. 109–114.
- Kochnova Z.A., Zhavoronok E.S., Chalykh A.E. Epoxy resins and hardeners: industrial products. – М. : Paint-media, 2006. – 200 p
- Progress in Study of Non-Isocyanate Polyurethane / J. Guan [et al.] // Ind. Eng. Chem. Res. – 2011. – № 50. – P. 6517–6527.
- Kirillov A.N. Epoxy-urethane binders based on the blocked isocyanate // Polymer Science Series D. – 2014. – Vol. 7. – Issue 1. – P. 14–18.
- Nikolaeva N.P., Kuz'min M.V., Kol'tsov N.I. Fast-curing epoxyurethane coatings // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2013. – Vol. 86. – Issue 10. – P. 1624–1628.
- Jalilov A.T., Tillayev A.T., Kiyomov S.N. Materials for friction units based on urethan-epoxy bicomponent systems // Scientific Bulletin of Namangan State University. – 2020. – Vol. 2. – № 7. – P. 42–46.
- Carre C., Bonnet L., Averous L. Solvent- and catalyst-free synthesis of fully biobased nonisocyanate polyurethanes with different macromolecular architectures // RSC Adv. – 2015. – № 5. – P. 10390–10400.
- Jalilov AT, Kiyomov Sh.N. Urethane-epoxy thermoreactive polymer systems as an anti-friction material // Bulatovskie chteniya. – 2020. – Vol. 5. – P. 76–78.
- Kiyomov Sh.N., Jalilov A.T. Adhesion of metal epoxyurethane polymer // Universum: Technical Sciences. – 2020. – № 9–2 (78). – P. 78–80.